

REMARKS:

In the foregoing amendments, table 1 on page 17 of the specification was amended to correct a typographical error by correcting the amount of Ni in Working Example (run) No. C of table 1 from "39.3" to "39.9." This amendment is being made under the provisions of 37 C.F.R. § 1.57 for incorporation by reference. This typographical error was created when the application was translated from prior Japanese patent application No. 2003-073822, filed March 18, 2003. The present application claims priority from this prior Japanese patent application under the provisions of 35 U.S.C. § 119. A copy of this prior Japanese application was filed together with a claim to priority in this application on May 13, 2005. A copy of Japanese patent publication No. 2004-277860A, which was published on May 14, 2003, and which corresponds to Japanese patent application No. 2003-073822, is attached hereto for the examiner's review. Table 1 is contained in the attached Japanese publication on page 8 thereof. Table 1 is also contained in prior Japanese patent application No. 2003-073822 at a similar location within the text thereof. The present application is an English translation of Japanese patent application No. 2003-073822 with an exception of a typographical error in table 1. Viewing table 1, as shown in Japanese patent publication No. 2004-277860A, it can be seen that the amount of Ni in run No. C is "39.9," which supports the aforesaid amendment.

For all these reasons, applicant respectfully requests that the examiner permit the aforesaid correction to table 1 in the present specification under the provisions of 37 C.F.R. § 1.57. If there are any questions in connection with this

amendment, it is respectfully requested that the undersigned be telephoned at the below listed number to resolve any outstanding issues.

In the foregoing amendments, claim 1 was amended by including a wherein clause defining that the alloy has at least three properties selected from the following five properties (1) a room temperature tensile strength from 1237 to 1295 MPa, (2) hot processability at a temperature range from 250 to 300°C, (3) a Rockwell hardness from 32.3 to 37.8 HRC after solution treatment, (4) a tensile strength at 800°C from 492 to 716 Mpa, and (5) a rotating bending fatigue from 283 to 330 Mpa. The limits for these ranges of properties were obtained from table 3 on page 19 of the present specification disclosure for Working Examples (runs) A-H in accordance with the presently claimed invention.

Applicant respectfully requests that the foregoing amendments to the claims be entered under the provisions of 37 C.F.R. §1.116 for the purposes of placing the application in condition for allowance or for the purposes of appeal. A main reason for entry of the foregoing amendments is that they place the present application in condition for allowance, including the removal of the rejection under the first paragraph of 35 U.S.C. §112.

Applicant desires to express thanks to Examiner Sikyin IP for the courtesies extended the undersigned in a personal interview on November 16, 2005. During the personal interview, the rejection under 35 U.S.C. §112, first paragraph, was discussed. Also discussed was the showing in tables 1-4 of the present specification in relation to the unexpected advantages of the presently claimed

invention, as well as the double patenting and prior art rejections. No agreement was reached. Additional comments concerning the personal interview with the examiner will be set forth below.

Claims 1-20 are pending in the application at this time. These claims were rejected under 35 U.S.C. §112, first paragraph, as failing to comply with the written description requirement. The Official action stated that the amended claim limitations "39.9" and "at least 20.6%" in claim 1 are not supported by the specification as originally filed. The Official action stated that the example relied upon by applicants in page 17, table 1, run No. "C" is "39.3" not "39.9" as amended. This matter was corrected in the foregoing amendments.

During the interview with the examiner, the expression "at least 20.6%" of Fe was discussed. The undersigned proposed amending the amount of Fe to "20.6-43.389%." The amount "43.389" was obtained by totaling the minimum amounts for the elements in claim 1 other than Fe and subtracting this amount from 100. At the interview, the examiner stated that such a limitation would be acceptable under the first paragraph of 35 U.S.C. §112.

Since the amount of "39.9" Ni in claim 1 is now supported in table 3 in run No. C, and since the expression Fe in an amount of "at least 20.6 %" in claim 1 was changed to Fe: 20.6-43.389 %, applicant respectfully submits that claim 1 and the present specification in connection therewith comply with the first paragraph of 35 U.S.C. §112. Therefore, applicant respectfully requests that the examiner reconsider and withdraw this rejection.

Claims 1-3, 6, 9-13, 15-16 and 18-19 were rejected under the judicially created doctrine of obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 1-4 of U.S. patent No. 4,871,512 of Takagi *et al.* (Takagi). Claims 1-3, 6, 9-13, 15-16 and 18-19 were also rejected under the judicially created doctrine of obviousness-type double patenting as being unpatentable over claims 1-10 of copending application No. 10/371,363 (US 2003/0164213) of Ueta *et al.* (Ueta).

Applicant respectfully submits that the presently claimed amounts of Fe (namely, 20.6-43.389 %) patently distinguish the presently claimed invention from the teachings of Takagi and the copending application of Ueta. Takagi proposes not more than 5 wt% Fe, which is significantly different from the amount of Fe presently claimed. The copending application of Ueta proposes not more than 20 mass% Fe. The Official action cited case law explaining that a *prima facie* case of obviousness typically exist when the ranges of the claim composition overlap the ranges disclose in the prior art. However, in the present situation, neither Takagi nor Ueta propose an amount of Fe that overlaps the range set forth in applicant's claims. Therefore, there can be no obviousness for the presently claimed invention based on these teachings.

Moreover, the copending application of Ueta specifically states that more than 20 mass% Fe cannot be used therein or the high-temperature strength of the alloy is lowered. See, for example, paragraph 0022 of the published application. Since the copending application of Ueta includes a positive a statement explaining that no more than 20 mass% Fe, these teachings cannot possibly motivate one of

ordinary skill in the art to applicant's claimed invention, which requires Fe in an amount of 20.6-43.389 wt%.

For the foregoing reasons, applicant respectfully requests that the examiner reconsider and withdraw the rejection of the present claims over the teachings of Takagi and Ueta.

Claims 1-3, 6, 9-13, 15-16 and 18-19 were rejected under 35 U.S.C. §103 as being unpatentable over U.S. patent No. 5,779,972 of Noda *et al.* (Noda) in view of Takagi and Ueta. The teachings of Takagi and Ueta were discussed and distinguished from applicant's claimed invention above. The teachings of Noda do not cure or rectified these deficiencies in the teachings of Takagi and Ueta. In addition, it is respectfully noted that the teachings of Noda propose amounts of Ni, W and Mo outside the range of applicant's claims. Applicant respectfully submits that it is impermissible within the framework of 35 U.S.C. §103 to select isolated portions from separate teachings and indiscriminately substitute these teachings into other teachings so as to arrive at the presently claim invention. For all these reasons, applicant respectfully requests that the examiner reconsider and withdraw this rejection.

Claims 1-20 were rejected under 35 U.S.C. §103 as being unpatentable over EP 0639654 of Sato *et al.* (Sato). During the personal interview with the examiner, the undersigned explained that the data in the present specification disclosure demonstrates the unexpected advantages of the presently claimed alloy over that proposed by Sato. During the personal interview, the examiner stated that if limitations were inserted into the claims that defined a range of property values for

the presently claimed invention, such as set forth in table 3 of the present application, this could place the application in condition for allowance. In the foregoing amendments, applicant included a wherein clause in claim 1 that defines the alloy has at least three properties selected from the following five properties (1) a room temperature tensile strength from 1237 to 1295 MPa, (2) hot processibility at a temperature range from 250 to 300°C, (3) a Rockwell hardness from 32.3 to 37.8 HRC after solution treatment, (4) a tensile strength at 800°C from 492 to 716 Mpa, and (5) a rotating bending fatigue from 283 to 330 Mpa. The limits for these ranges of properties were obtained from table 3 on page 19 of the present specification disclosure for Working Examples (runs) A-H in accordance with the presently claimed invention. Applicant respectfully submits that the limitations in this wherein clause patently distinguish applicant's claimed invention, as defined in claims 1-20, from the teachings of Sato.

For example, as can be seen by viewing tables 3 and 4 on page 19 of the specification, it is readily apparent that the properties of the alloy in accordance with applicant's claimed invention is a much smaller or tighter range of superior properties, when compared to the range of properties for the prior art alloys. For applicant's claimed invention:

- Room temperature tensile strength is between 1237 and 1295 MPa,
- Hot processible at a temperature range between 250 and a 300°C,
- Rockwell hardness is between 32.3 and 37.8 HRC after solution treatment,

- Tensile strength at 800°C is between 492 and 716 MPa, and
- Rotating bending fatigue is between 283 and 330 MPa.

Viewing table 4, of the five comparative examples set forth therein:

- Four have a room temperature tensile strength outside the aforesaid range for the alloy of applicant's claims,
- Three have a temperature range outside that of applicant's claimed alloy,
- Three have Rockwell hardness outside that of applicant's claimed alloy,
- All have a tensile strength outside that of applicant's claimed alloys, and
- Four have a rotating bending fatigue outside of that of applicant's claimed alloy.

Claim 1 requires that the presently claimed invention has at least three out of five properties within the property ranges for the alloy of applicant's claims. None of the comparative alloys meet this limitation. For this reason, applicant respectfully submits that the presently claimed invention is patently distinguishable from the teachings of Sato. In other words, those persons skilled in the art, viewing tables 3 and 4, would understand that the alloys set forth in the comparative examples have limited properties and a very wide range or a shotgun of properties. On the other hand, the alloy in accordance with applicant's claims provides a balance of properties within a small range of superior properties, which provides an unexpectedly superior alloy compared to the prior art.

For the foregoing reasons, applicant respectfully submits that the presently claimed invention is patently distinguishable from the teachings of Sato. Therefore,

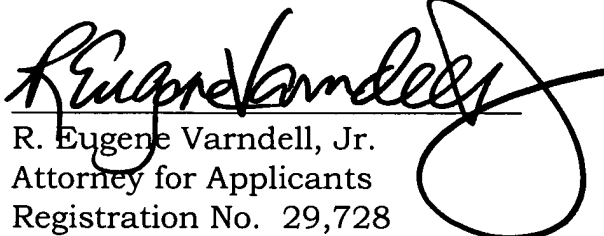
applicant respectfully requests that the examiner reconsider and withdraw this rejection.

For all these reasons, applicant respectfully submits that the invention set forth in claim 1, as well as the claims that depend thereon, are patently distinguishable from the discussions and claims of Noda, Ueta, and/or Takagi, as well as the teachings of Sato. Therefore, applicant respectfully requests that the examiner reconsider and withdraw all the rejections set forth in the outstanding Office action and allow claims 1-20.

While it is believed that the present response places the application in condition for allowance, should the examiner have any comments or questions, it is respectfully requested that the undersigned be telephoned at the below listed number to resolved any outstanding issues.

In the event this paper is not timely filed, applicant hereby petitions for an appropriate extension of time. The fee therefor, as well as any other fees which may become due, may be charged to our deposit account No. 50-1147.

Respectfully submitted,  
Posz Law Group, PLC

  
R. Eugene Varndell, Jr.  
Attorney for Applicants  
Registration No. 29,728

Atty. Case No. VX042602  
12040 South Lakes Drive  
Suite 101  
Reston, VA 20191  
(703) 707-9110

P:\CLIENT FILES\2006\JAN 2006\PO60-2602 RSAF.doc





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-277860

(43)Date of publication of application : 07.10.2004

---

(51)Int.Cl. C22C 19/03

C22C 38/00

C22C 38/54

F01L 3/02

---

(21)Application number : 2003-073822

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD  
DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.2003

(72)Inventor : TOMINAGA KATSUHIKO  
NAKATANI SHOICHI  
SATO KATSUAKI  
UEDA SHIGENORI  
NODA TOSHIHARU

---

### (54) HEAT-RESISTANT ALLOY FOR HIGH-STRENGTH EXHAUST VALVE EXCELLENT IN OVERAGING RESISTANCE

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant alloy for exhaust valves which has a Ni content restricted to at most 62% from the viewpoint of material cost, secures strength equal to or higher than that of a conventional alloy, and retains the strength after high-temperature long-term use.

SOLUTION: The heat resistant alloy contains, by wt.%, 0.01-0.2% C,  $\leq 1\%$  Si,  $\leq 1\%$  Mn,  $\leq 0.02\%$  P,  $\leq 0.01\%$  S, 30-62% Ni, 13-20% Cr, 0.01-3.0% W,  $\geq 0.7\%$  and less than 1.6% Al, 1.5-3.0% Ti, 0.5-1.5% Nb, 0.001-0.01% B, and the balance substantially being Fe and inevitable impurities, provided %Ti/%Al is 1.6 or higher but lower than 2.0. The alloy may further contain (I)  $\leq 2.0\%$  Mo (in this case, Mo+0.5W is 1.0-2.5%), (II) at least either 0.001-0.03% Mg or 0.001-0.03% Ca, (III) 0.001-0.1% Zr, (IV)  $\leq 2.0\%$  Cu, and (5) 0.05-1.0% V.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-277860

(P2004-277860A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (番号)
C22C 19/03	C22C 19/03	F
C22C 38/00	C22C 38/00	302Z
C22C 38/54	C22C 38/54	
F01L 3/02	F01L 3/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-73822 (P2003-73822)	(71) 出願人	000005326
(22) 出願日	平成15年3月18日 (2003.3.18)		本田技研工業株式会社
			東京都港区南青山二丁目1番1号
		(71) 出願人	000003713
			大同特殊鋼株式会社
			愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号
		(74) 代理人	100070161
			弁護士 須賀 勉夫
		(72) 発明者	宮本 克彦
			埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
			本田技研研究所内
		(72) 発明者	中谷 庄一
			埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社
			本田技研研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐過時劣特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金

## (57) 【要約】

【課題】 排気バルブ用耐熱合金において、材料コストの面からの制約としてNi量を最大で6.2%に制限し、強度を従来のものに比べて同等以上に確保し、かつ、高温で長時間使用した後もその強度が保たれているものを提供する。

【解決手段】 重量%で、C:0.01~0.2%、Si:1%以下、Mn:1%以下、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Ni:3.0~6.2%、Cr:13~20%、W:0.01~3.0%、Al:0.7%以上1.6%未満、Ti:1.5~3.0%、Nb:0.5~1.5%およびB:0.001~0.01%を含有し、ただし、%Ti/%Al:1.6以上2.0未満であって、残部実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる合金組成を有する耐熱合金。任意添加元素として、I) Mo:2.0%以下(この場合、Mo+0.5W:1.0~2.5%)、II) Mg:0.001~0.03%およびCa:0.001~0.03%の1種または2種、III) Zr:0.001~0.1%、IV) Cu:2.0%以下、ならびにV) V:0.05~1.0%を加えることができる。

【選択図】 なし

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 克明

埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 植田 茂紀

愛知県名古屋市南区大岡町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(72)発明者 野田 俊治

愛知県名古屋市南区大岡町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社技術開発研究所内

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-277860

(P2004-277860A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 22 C 19/03	C 22 C 19/03	F
C 22 C 38/00	C 22 C 38/00	3 O 2 Z
C 22 C 38/54	C 22 C 38/54	
F 01 L 3/02	F 01 L 3/02	J

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-73822 (P2003-73822)	(71) 出願人	000005326
(22) 出願日	平成15年3月18日 (2003. 3. 18)		本田技研工業株式会社
			東京都港区南青山二丁目1番1号
		(71) 出願人	000003713
			大同特殊機株式会社
			愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号
		(74) 代理人	100070161
			弁理士 須賀 勉夫
		(72) 発明者	富永 克彦
			埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		(72) 発明者	甲谷 庄一
			埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金

## (57) 【要約】

【課題】 排気バルブ用耐熱合金において、材料コストの面からの制約としてNi量を最大で62%に制限し、強度を従来のものに比べて同等以上に確保し、かつ、高温で長時間使用した後もその強度が保たれているものを提供する。

【解決手段】 重量%で、C:0.01~0.2%、Si:1%以下、Mn:1%以下、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Ni:30~62%、Cr:13~20%、W:0.01~3.0%、Al:0.7%以上1.6%未満、Ti:1.5~3.0%、Nb:0.5~1.5%およびB:0.001~0.01%を含有し、ただし、%Ti/%Al:1.6以上2.0未満であって、残部実質的にFeおよび不可避免的不純物からなる合金組成を有する耐熱合金。任意添加元素として、I) Mo:2.0%以下(この場合、Mo+0.5W:1.0~2.5%)、II) Mg:0.001~0.03%およびCa:0.001~0.03%の1種または2種、III) Zr:0.001~0.1%、IV) Cu:2.0%以下、ならびにV) V:0.05~1.0%を加えることができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

重量％で、C：0.01～0.2％、Si：1％以下、Mn：1％以下、Ni：30～62％、Cr：13～20％、W：0.01～3.0％、Al：0.7％以上1.6％未満、Ti：1.5～3.0％、(ただし、 $\%Ti/\%Al$ ：1.6以上2.0未満)、Nb：0.5～1.5％、およびB：0.001～0.01％を含有し、P：0.02％以下、S：0.01％以下であって、残部が実質的にFeおよび不可避的不純物からなる合金組成を有する、耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金。

## 【請求項2】

請求項1に記載の合金成分に加え、Mo：2％以下(ただし、 $Mo+0.5W$ ：1.0～2.5％)を含有する耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金。

## 【請求項3】

請求項1に記載の合金成分に加え、Mg：0.001～0.03％、Ca：0.001～0.03％およびZr：0.001～0.1％の1種または2種以上を含有する耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金。

## 【請求項4】

請求項1に記載の合金成分に加え、Cu：2.0％以下を含有する耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金。

## 【請求項5】

請求項1に記載の合金成分に加え、V：0.05～1.0％を含有する耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金。

## 【請求項6】

Niの一部を5％以下のCoで置き換えた合金組成を有する請求項1ないし5のいずれかの排気バルブ用耐熱合金。

## 【請求項7】

Nbの全部または一部をTaで置き換えた合金組成を有する請求項1ないし5のいずれかの排気バルブ用耐熱合金。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、自動車エンジンなどのエンジンの排気バルブ用材料として好適な、耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金に関する。この合金は、排気ガス浄化触媒用メッシュの材料としても好適であり、「排気バルブ用」は主たる用途を示すものとして、限定的に解すべきでない。

## 【0002】

## 【従来の技術】

エンジンの排気バルブ用材料には、以前は耐熱鋼SUH35が広く用いられて来た。ところが、近年の排気ガス規制などからバルブへの負荷が大きくなり、SUH35では強度が不足することがあるので、より高い強度をもつバルブ材料が求められるようになった。そこで、NCF751のようなNi基合金が選択されるようになったが、Ni基合金は高価であるから、高級車でなければ、使用することは困難であった。バルブ材料の価格を低廉にするため、Ni量を減らした種々の合金が開発されている。

## 【0003】

出願人は、多年バルブ用材料の開発を続け、種々の合金や、その熱処理技術を開示してきた。その歴史を概観すれば、まず、特開昭56-20148は、C：0.01～0.20％、Si：2.0％以下、Ni：25～50％、Cr：13～23％、Ti：1.5～3.5％およびAl：0.1～1.5％を含有し、残余が実質的にFeからなる排気バルブ用合金が挙げられる。この合金は、溶体化および時効処理によりオーステナイト基中に $\gamma'$ 相Ni<sub>3</sub>(Al, Ti)を析出させて、高温強度および耐食性を確保したものである。TiおよびAlの含有量の範囲は広いが、実施データではTi/Al比が2.8～7.50

8と高めであったため、 $\gamma'$ 相が不安定になり、 $\eta$ 相が析出していた。

【0004】

この点を改良した特開昭58-34129は、上記の合金であってTi/A1比を2.0以上に選んだものに対して、700~975℃における予備熱処理、975℃以下の温度における熱間加工、および975℃以下の温度における固溶化および時効処理を行なうことを内容とし、すぐれた高温特性ことに引張強度と疲労強度とを実現したものである。

【0005】

特開昭60-13020もバルブ合金の熱処理方法を対象とし、 $\gamma'$ 相が析出するFe-Ni基合金を、再結晶温度以上の高温で均質化したのち、再結晶温度以下の温度で加工歪みを与え、時効硬化処理して、 $\gamma'$ 相の粒内析出を促進するとともに、粒界における $\eta$ 相Ni、Tiの析出を抑制するようにしたことが特徴である。これに続き特開昭60-13050は、上記のFe-Ni基合金において、強度および切り欠き感受性にとって有害な $\eta$ 相の析出を、適量のB(0.001~0.05%)およびAl(0.1~0.7%)の添加によって防止した発明である。

【0006】

特開昭60-46343は、C:0.01~0.15%、Si:2.0%以下、Mn:2.5%以下、Ni:35~65%、Cr:15~25%、Mo:0.5~3.0%、Nb:0.3~3.0%、Ti:2.0~3.5%、Al:0.2~1.5%およびB:0.001~0.020%を基本合金成分とし、Mg、CaおよびREMの1種を適量含有し、残余が実質的にFeからなる排気バルブ用合金を開示している。この材料は、比較的高合金であるが、それに伴って高温強度や耐食性が高く、熱間加工性がすぐれていることが利点である。

【0007】

特開昭60-162760は、前記の特開昭60-13020の系譜にある技術であって、C:0.01~0.20%、Cr:13~23%、Ti:1.5~3.5%、Al:0.1~4.5%で(Ti+Al):2.0%以上を基本合金成分とするNi基合金を、 $\gamma'$ 相の固溶温度以上の温度で均熱したのち、再結晶温度以下20%以上の加工によって加工硬化させ、ついで600~850℃で時効硬化させることを特徴とする。この製造法により得られる製品は、高強度かつ高靱性である。

【0008】

一方、特開昭60-211028は、高温耐食性とくにPbO+PbSO<sub>4</sub>耐性にすぐれた排気バルブ用合金として、C:0.01~0.15%、Si:2.0%以下、Mn:2.5%以下、Ni:53~65%、Cr:15~25%、Nb:0.3~3.0%、Ti:2.0~3.5%、Al:0.1~1.5%、B:0.001~0.020%、残余が実質的にFeからなる組成を提案している。

【0009】

特開昭61-119640は、高温強度をいっそう高め、かつ熱間加工性がよいNi基耐熱合金を開示したもので、その合金の組成は、C:0.01~0.15%、Si:2.0%以下、Mn:2.5%以下、Cr:15~25%、Mo+1/2W:0.5~5.0%、Ti:1.5~3.5%、Al:0.5~2.5%、B:0.001~0.020%、Fe:5%以下、残余が実質的にNiからなる。

【0010】

上記のほか、排気バルブ用合金に関して、特開昭58-34129、特開平7-109539、特開平7-216482、特開平9-279309および特開平11-229059が知られている。これらのうちで、特開昭58-34129および特開平7-216482は、Niバランスが依然として高価な側にあつて、低廉化が不十分である。特開平7-109539は、Ni量を最大49%に抑えたので、低廉化は実現したが、熱間加工性が低いという点で、十分満足できるものではない。その理由は、Al量が高いことにあると考えられる。特開平9-279309は、強度は高いものの、高い強度の発揮は短時間に止まり、高温で長時間使用したときの強度低下が著しく、耐過時効性において劣ってい

る。特開平11-229059もまた、Al添加量が高いためか、熱間加工性がよくないのが弱点である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、排気バルブ用耐熱合金において、材料コストの面からの制約としてNi量を最大で62%に制限し、強度を従来のNi基の排気バルブ合金に比べて同等以上のレベルに確保し、かつ、高温で長時間使用したのちも、その強度が保持されているものを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成する本発明の耐過時効特性にすぐれた高強度の排気バルブ用耐熱合金は、重量%で、C:0.01~0.2%、Si:1%以下、Mn:1%以下、P:0.02%以下、S:0.01%以下、Ni:30~62%、Cr:13~20%、W:0.01~3.0%、Al:0.7%以上1.6%未満、Ti:1.5~3.0%、Nb:0.5~1.5%およびB:0.001~0.01%を含有し、ただし、%Ti/%Al:1.6以上2.0未満であって、残部が実質的にFeおよび不可避的不純物からなる合金組成を有する。

【0013】

【発明の実施形態】

本発明の排気バルブ用耐熱合金は、上記した基本的な合金成分に加えて、下記の5個のグループに属する成分を、1種または2種以上、任意に添加することができる。

I) Mo:2.0%以下(ただし、Mo+0.5W:1.0~2.5%)

II) Mg:0.001~0.03%およびCa:0.001~0.03%の1種または2種

III) Zr:0.001~0.1%

IV) Cu:2.0%以下

V) V:0.05~1.0%

【0014】

本発明の排気バルブ用耐熱合金を構成する合金成分の作用と、組成範囲を上記のように限定した理由を、必須成分および任意成分の両方について示せば、つぎのとおりである。

【0015】

C:0.01~0.2%

Cは、CrおよびTi、Nb、Taと結合して炭化物を形成することにより、母材の高温強度を高める。この効果を得るためには、0.01%以上のCの存在が必要であるが、多すぎると炭化物の生成量が多くなりすぎて、熱間・冷間の加工性を悪くし、靱延性が低下するので、0.2%を上限とした。

【0016】

Si:1.0%以下

Siは溶解精練時の脱酸剤として添加される元素であり、脱酸剤として効果がある程度の少量の添加は問題ないが、多量に添加すると靱性も加工性も低下するから1.0%以下に止める。

【0017】

Mn:1.0%以下

Mnも、Siと同様、脱酸剤として作用する。必要に応じて添加してよいが、多量に添加すると加工性および高温酸化性を損なうから、やはり1.0%以下の添加量を選ぶ。

【0018】

Ni:30~62%

Niは、マトリックスをオーステナイトにする元素であり、耐熱性および耐食性を確保するために、また析出強化相の $\gamma'$ を形成する上でも、合金にとって重要な成分である。Ni量が30%未満では、強度および相安定性が不足し、熱間加工性も低い。多量の添加は

10

20

30

40

50

コスト増加を招くため、前述のように、あらかじめ上限値を62%と定めた。合金の性能とコストのバランスからみて好適な範囲は30~54%、より好ましい範囲は35~54%である。

【0019】

Niは、その一部、5%までをCoで置き換えることができる。Coで置き換えることにより、クリープ強度を高める効果が得られる。しかし、CoはNiよりも高価であり、多量の添加は、コスト高を招いて低炭化の意図に反するだけでなく、 $\gamma'$ の相安定性を低下させる点で好ましくない。

【0020】

Cr: 13~20%

Crは、合金の耐熱性を確保するのに必要な元素であり、少なくとも13%の存在が必要である。しかし、20%を超えて添加すると、 $\sigma$ 相が析出して靱性が低下するとともに高温強度が低下する。好ましくは18%以下である。

【0021】

Al: 0.7%以上1.6%未満

AlはNiと結合して $\gamma'$ 相を形成する点で重要な元素である。0.7%未満であると $\gamma'$ 相の析出が不十分で、高温強度の確保ができず、1.6%以上になると熱間加工性が低下する。

【0022】

Ti: 1.5~3.0%

TiはAl, Nb, TaとともにNiと結合して、高温強度を向上させるのに有効な $\gamma'$ 相を形成する。その含有量が1.5%未満であると、 $\gamma'$ の固溶温度が低下し、十分な高温強度が得られない。一方、3.0%を超えて過剰に添加すると、加工性が低下する上、 $\eta$ 相(Ni<sub>3</sub>Ti)が析出しやすくなり、高温強度および靱性が低下する。

【0023】

W: 0.01~3.0%

Wは、固溶強化により合金の高温強度を向上させる作用があり、その効果を発揮させるために、0.01%以上の適量を添加するとよい。添加しすぎると、コストの上昇と加工性の低下を招くから、3.0%という限度内の添加量を選ぶ。

【0024】

Mo: 2.0%以下、ただし、Mo+0.5W: 1.0~2.5%

MoもWと同様に、固溶強化により合金の高温強度を向上させる作用があり、適量を添加するとよい。よく知られているように、MoとWとを併用する場合には、Mo当量すなわち(Mo+0.5W)の値が問題であり、上記の効果を確実に得るためには、Mo当量にして1.0%以上を添加することが好ましい。Moもまた高価であって、多量の添加はコストの上昇を招き、加工性を低下させるから、2.0%以内の添加量を選ぶ。Mo当量としての上限は、2.5%である。

【0025】

Nb: 0.5~1.5%、好ましくは0.6~1.5%

Nbは $\gamma'$ 相形成元素であり、 $\gamma'$ の形成により、合金の強度を一層高める作用をする。この効果を得るためには0.5%以上、なるべくは0.6%以上のNbを添加する必要がある。一方で、過剰な添加は、靱性を低下させるから避けるべきであって、1.5%が、この理由にもとづく上限である。Nbの一部は、同じ作用をするTaで置き換えることができる。それゆえ、上記のNb量の範囲は、Nb+Taのそれとして理解すべきである。

【0026】

B: 0.001~0.01%

Bは、熱間加工性の改善に寄与するとともに、 $\eta$ 相の生成を抑制して高温強度および靱性の低下を防止し、さらに高温クリープ強度を高めるはたらきがある。この効果は、0.001%という少量の添加で得られるが、0.01%を超える添加は過剰であって、母材の融点を下げて熱間加工性を損う。

10

20

30

40

50



800～1250℃の温度域において、50℃間隔で、引張速度50mm/secで実施した。熱間加工性の目安として、60%以上の絞りが得られる温度の幅を記録した。

【0035】

別に、800℃×400時間→空冷の時効処理を施した素材を用いて、ロックウェル硬さ測定および回転曲げ疲労試験を行なった。その結果を表5（実施例）および表6（比較例）に示す。

【0036】

## 【0027】

%Ti/%Al: 1.6以上2.0未満

この種の合金の強度は、 $\gamma'$ を均一微細に析出させることによる時効硬化がもたらすものである。このときに析出する $\gamma'$ の量とその相安定性は、Ti/Al比によって支配されることがわかった。すなわち、この値が2.0以上になると $\gamma'$ が不安定になり、 $\eta$ 相が析出してきて強度が低下してしまう。これが過時効の現象である。 $\eta$ 相の析出を避け、耐過時効性を得るには、この比を2.0未満に止めなければならない。一方、この比が低すぎて、1.6を下回るようになると、合金の初期強度が低くて好ましくない。

## 【0028】

P: 0.02%以下、S: 0.01%以下

この合金はNi量を制限したため、熱間加工可能な範囲が狭い。したがって、できるだけ熱間加工性が高まる方向に合金設計すべきである。PもSも不可避的不純物であるが、ともに熱間加工性を悪くする元素であるから、その存在量は低いほどよい。上記の数値は、どちらも許容限度である。

## 【0029】

Mg: 0.001~0.03%およびCa: 0.001~0.03%の1種または2種  
MgおよびCaは、脱酸・脱硫作用を有する元素であり、鋼の清浄度を高め、また粒界に偏析して粒界を強化する。こうした効果は、どちらも0.001%という少量の添加で得られ、一方で、多量の添加は熱間加工性を低下させるから、どちらも0.03%を上限とした。

## 【0030】

Zr: 0.001~0.1%

Zrは、Bと同様に、クリープ強度を高める作用があり、0.001%以上の添加で有効である。0.1%を超える添加量は、韌性の低下を招く。

## 【0031】

Cu: 2.0%以下

ディーゼルエンジンでは、燃料に含まれるSに起因する硫酸腐食が問題になることがある。Cuの存在は、この硫酸腐食への耐性を与える点で、バルブの用途によっては有意義である。そのほか、耐酸化性の向上にも寄与する。添加しすぎると熱間加工性が低下するから、2.0%以内の添加量を選択する。

## 【0032】

V: 0.05~1.0%

Vは、MoやW同様に、固溶強化元素として有効である。また、MC型炭化物を形成し、炭化物を安定化させる効果もある。そこで、0.05%以上を添加するとよい。1.0%を超える過剰な添加は、韌性を低下させる。

## 【0033】

## 【実施例】

表1（実施例）および表2（比較例）に示す合金組成の排気バルブ用耐熱合金を、50kg高周波誘導炉で溶製したのち鑄造した。比較合金1および2は、前掲の特開昭60-46343および特開昭60-211028の材料、比較合金3は特開昭58-34129の材料、そして比較合金4は特開平9-279309の材料である。得られたインゴットを鍛造および圧延して、直径16mmの丸棒に加工した。それぞれの丸棒に対し、1050℃×1時間→水冷の固溶化処理および750℃×4時間→空冷の時効処理を施した。

## 【0034】

得られた素材を用いて、常温引張試験、高温高速引張試験、ロックウェル硬さ測定、高温引張試験、および回転曲げ疲労試験を行なって、表3（実施例）および表4（比較例）の結果を得た。試験方法は、つぎのとおりである。

## 【常温引張試験】

JIS Z 2241の方法に従った。

## 【高温高速引張試験】

10

20

30

40

50

表1 合金組成 実施例

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb/Ta	B	Mg/Ca	Zr	Cu	V	Fe	Ti/Al
A	0.05	0.12	0.11	0.002	0.001	50.2	16.2	1.2	0.5	1.42	2.62	1.25	0.003	—	—	—	—	26.3	1.85
B	0.03	0.21	0.15	0.001	0.001	60.4	15.0	1.6	1.1	1.37	2.38	1.48	0.002	—	—	—	—	16.3	1.74
C	0.06	0.46	0.29	0.001	0.002	39.9	17.8	1.6	1.6	0.92	1.81	1.49	0.005	—	0.04	—	—	34.0	1.97
D	0.04	0.10	0.09	0.002	0.001	53.7	17.4	0.5	1.8	1.39	2.70	0.83	0.003	—	0.05	0.83	—	20.6	1.94
E	0.05	0.13	0.16	0.001	0.001	47.5	15.9	0.9	0.9	1.47	2.45	1.30	0.004	Mg 0.002	—	—	—	29.2	1.67
F	0.03	0.19	0.23	0.002	0.001	45.0	14.3	0.4	2.4	1.28	2.54	1.17	0.002	Mg 0.002 Ca 0.001	0.03	0.26	—	32.2	1.93
G	0.05	0.11	0.18	0.001	0.001	32.6	14.8	0.5	1.2	1.35	2.61	1.38	0.006	Mg 0.002 Ca 0.001	—	—	—	45.2	1.93
H	0.04	0.20	0.19	0.001	0.001	51.1	15.5	0.6	1.5	1.41	2.42	1.42	0.003	—	—	—	0.6	25.0	1.75

10

20

30

40

表2 合金組成 比較例

No.	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb-Ta	B	Mg/Ca	Zr	Cu	V	Fe	Ti/Al
1	0.03	0.20	0.19	0.001	0.001	65.0	17.8	1.5	1.0	1.41	2.58	1.21	0.004	Mg 0.002	—	—	—	9.1	1.33
2	0.04	0.10	0.08	0.001	0.001	59.8	15.0	1.7	3.6	1.68	2.52	1.60	0.003	—	—	—	—	13.9	1.50
3	0.06	0.16	0.51	0.001	0.001	40.6	17.8	2.1	0.1	0.75	2.38	1.07	0.003	—	—	—	—	34.6	3.17
4	0.03	0.21	0.19	0.001	0.001	32.2	15.8	—	—	1.16	2.67	0.84	0.003	Mg 0.002	—	—	—	46.9	2.30
5	0.05	0.15	0.17	0.001	0.001	52.5	16.9	1.2	0.4	1.79	2.42	0.55	0.005	—	—	—	—	23.9	1.35

【0038】

表3 成績1 (実施例)

10

20

30

40

No.	常温引張 強度 (MPa)	熱間高速引張 試験後60% 以上(°C)	ロックウェル 硬さ (HRC)	800°C引張 強度 (MPa)	10 <sup>7</sup> 回転曲げ 疲労強度 (MPa)
A	1283	275	37.8	681	322
B	1295	300	36.5	716	341
C	1237	275	32.3	492	283
D	1279	275	36.2	690	330
E	1256	275	35.9	669	308
F	1250	275	35.7	634	299
G	1271	250	36.0	643	302
H	1284	275	37.4	695	337

10

【0039】

20

表4 成績1(比較例)

No.	常温引張 強度 (MPa)	熱間高速引張 試験後60% 以上(°C)	ロックウェル 硬さ (HRC)	800°C引張 強度 (MPa)	10 <sup>7</sup> 回転曲げ 疲労強度 (MPa)
1	1292	225	38.0	726	358
2	1321	175	41.1	778	375
3	1240	200	32.9	425	214
4	1218	250	32.2	425	236
5	1193	275	31.9	537	302

30

【0040】

表5 成績2(実施例)

No.	ロックウェル 硬さ(HRC)	10 <sup>6</sup> 回転曲げ疲 労強度(MPa)
A	34.5	306
B	33.1	321
C	31.6	250
D	33.2	313
E	32.8	298
F	32.8	288
G	32.0	262
H	34.3	313

19

## 【0041】

20

表6 成績2(比較例)

No.	ロックウェル 硬さ(HRC)	10 <sup>6</sup> 回転曲げ疲 労強度(MPa)
1	35.1	334
2	37.4	340
3	28.6	186
4	31.8	242
5	31.9	265

30

## 【0042】

表3～6に掲げた成績をみると、本発明に従った実施例A～Hは、試験した諸特性がいずれも良好で、好ましいバランスをもって実現しているのに対し、本発明の範囲外の比較例1～5は、なんらかの問題を含んでいる。比較例1は、高温における加工性がよくない。比較例2は、Ti/A1の比が低いにもかかわらず初期強度(常温強度)が高く、その理由はMo当量が高いことにあるが、その代り、硬さが高すぎ、熱間の加工性が低い。比較例3は、熱間の加工性が低い。比較例4は、疲労強度が不足である。比較例5は、硬さが足りず初期強度が低い。

40

## 【0043】

排気バルブ用材料の実用上の特性としては、鍛造の容易さが重要である。具体的には、鍛造可能な温度の幅が広いことであって、高温高速引張試験で絞り60%以上を与える温度の幅が250℃以上あることが要求される。この温度幅をみると、本発明の実施例では250～300℃であるのに対し、比較例はそれより狭い。比較例2がとくに狭い(175℃)のは、Mo当量が3.5%と高いためである。温度幅250℃以上の条件を満たす比較例4は、上に指摘したとおり、強度が不足である。

## 【0044】

## 【発明の効果】

50

本発明の排気バルブ用耐熱合金は、Ni量をあらかじめ最大62%と限定したことによって、価格が安く製造できる。それにもかかわらず、上記した実施例のデータが示すとおり、同じ、またはより多量のNiを含有する従来合金より、高い強度をもっている。先行技術における過時効が生じやすいという問題は、本発明でTi/A1比を低い領域に選んだ結果、解消した。熱間加工性がよい点も、本発明の合金の特徴である。これは、Mo+0.5Wの値を低めに抑えることができ、したがって加工性に有利なFe量を高くすることができた合金組成により与えられたものである。

【0045】

はじめにことわったとおり、この合金はガソリンエンジンやディーゼルエンジンの排気バルブ用材料として好適なものであるが、同様な物性、すなわち熱間加工性、耐過時効性および高強度を必要とする種々の用途にとっても有用な材料である。